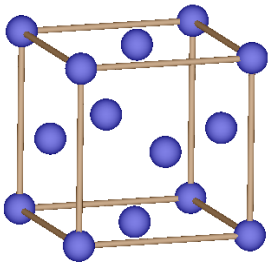
Correction examen de Chimie

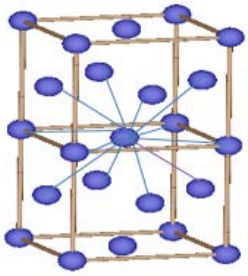
- Session normale 2018/2019 -

Exercice 1 :

1) Le cristal du cuivre a une structure cubique à faces centrées (CFC) : les atomes du Cu occupent les **8** sommets du cube + les **6** centres des faces du cube



2) Par définition la coordinence d'une particule donnée est le nombre de particules les plus proches.
D'après le graphe on a chaque atome de Cu est entouré par 12 atomes de Cu.
La coordinence de Cu est donc 12



3) La compacité est définie par la relation :

$$C = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume de la maille}}$$

Volume de la maille cubique est : $\mathbf{a^3}$, Volume des atomes, modèle sphérique, est : $\mathbf{(4/3)\ \pi\ R^3}$

On a la tangence selon la diagonale de la face → $\mathbf{2R = \frac{a\sqrt{2}}{2}}$

Par ailleurs, on a **: 8*(1/8) + 6*(1/2)= 4 atomes de Cu par maille**
D'où :

$$\mathbf{c = \frac{4*\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}} = = \frac{4*\frac{4}{3}\pi R^3}{(2\sqrt{2}R)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74 = 74\%$$

$$4)\ \rho = \frac{Z*M}{N_a a^3} \rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{Z*M}{\rho N_a}}$$ AN : **a = 3.578 10^{-10}m**

5) a) **Sites tétraédriques** : situés au centre des 8 petits cubes d'arrêtes (a/2)

b) **sites octaédriques :** situés au centre de la maille, et au milieu de chaque arête.

6) a) **Sites tétraédriques :**
Soit Rt le rayon maximal de l'atome à insérer dans les sites tétraédriques.
On a dans ce cas la tangence selon la diagonale du cube d'arrête a/2

$$Rcu + Rt = \frac{a\sqrt{3}}{4} \rightarrow Rt = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{cu}$$

Or : $\mathbf{R_{Cu} = \frac{a\sqrt{2}}{4}}$ d'où : **Rt = 0.284 10^{-10} m**

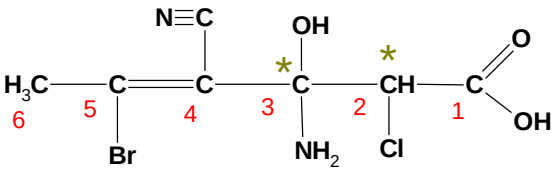
b) **sites octaédriques :**
Soit Ro le rayon maximal de l'atome à insérer dans les sites octaédriques
On a dans ce cas la tangence selon l'arrête :

$$R_{cu} + Ro = a/2 \rightarrow Ro = (a/2) - R_{cu}$$

Avec : $\mathbf{R_{Cu} = \frac{a\sqrt{2}}{4}}$ d'où : **Ro = 0.524 10^{-10} m**

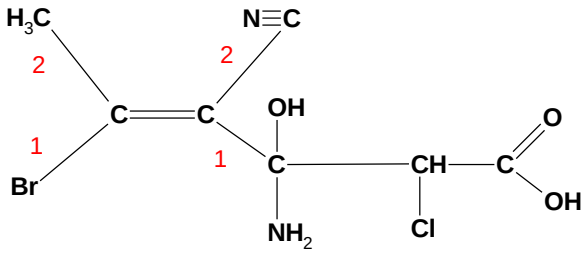
Exercice 2 :

1) Nom de la molécule :



Acide 3-amino-5-bromo-2-chloro-4-cyano-3-hydroxyhex-4-enoique

2) La configuration Z se fait autour de la double liaison (**C_4 et C_5**).
On a Z lorsque que les substituants prioritaires selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) sont du même côté du plan formé par la double liaison :



3) Par définition un carbone asymétrique est un carbone lié à quatre substituants différents
Les deux carbones **C_2 et C_3** sont des carbones asymétriques (voir 1)

4) La molécule présente 2 carbones asymétriques et 1 double liaison. On a donc 3 centres stéréogènes dans la molécule, par conséquent, on aura : 2^3 stéréo-isomères : 4 pour Z et 4 pour E

<u>Pour la configuration Z :</u> 4Z(2R, 3R), 4Z(2R, 3S), 4Z(2S, 3S), 4Z(2S, 3R),

2 couples d'énantiomères et 4 couples de diastérioisomères
couples d'énantiomères : 4-Z(2R, 3R) / 4-Z(2S, 3S) , 4-Z(2R, 3S) / 4-Z(2S, 3R)
couples diastérioisomères : 4-Z(2R, 3R) / 4-Z(2R, 3S) , 4-Z(2R, 3S) / 4-Z(2S, 3S)
4-Z(2R, 3R) / 4-Z(2S, 3R) , 4-Z(2S, 3R) / 4-Z(2S, 3S)

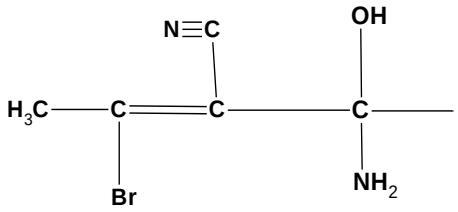
<u>Pour la configuration E :</u> 4E(2R, 3R), 4E(2R, 3S), 4E(2S, 3S), 4E(2S, 3R),

2 couples d'énantiomères et 4 couples de diastérioisomères
Couples d'énantiomères : 4-E(2R, 3R) / 4-E(2S, 3S) , 4-E(2R, 3S) / 4-E(2S, 3R)
Couples diastérioisomères : 4-E(2R, 3R) / 4-E(2R, 3S) , 4-E(2R, 3S) / 4-E(2S, 3S)
4-E(2R, 3R) / 4-E(2S, 3R) , 4-E(2S, 3R) / 4-E(2S, 3S)

5) Le classement des quatre substituants selon les règles de CIP :

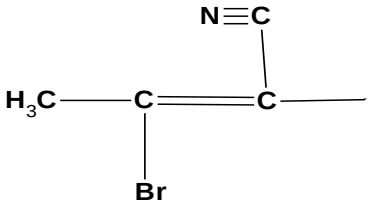
Pour C2 : H < R < CO2H < Cl

R :

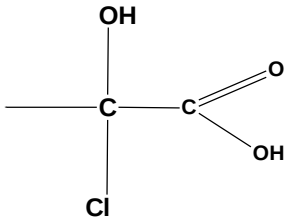


Pour C2 : R' < R'' < NH2 < OH

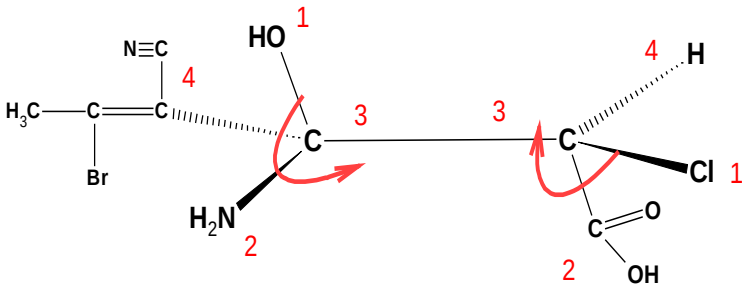
R' :



R'' :



Finalement le stéréo-isomère (2R, 3S) en mettant le dernier substituant derrière le plan. est :



(2*R*,3*S*) Acice 3-amino-5-bromo-2-chloro-4-cyano-3-hydroxyhex-4-enoique

Exercice 3 :

1) La charge effective Z* relative à un électron E_i est donnée par :

$$Z^* = Z - \sigma ,$$

où Z : charge nucléaire de l'atome polyélectronique et σ : constante d'écran.
σ représente l'effet d'écran, blindage, exercé par les électrons $E_{j\neq i}$ sur l'électron Ei.
Ei est alors soumis à l'attraction d'une charge effective Z* traduisant l'attraction du noyau, de charge Z, et la répulsion des électrons $E_{j\neq i}$

2) La configuration électronique du béryllium (Be, Z=4) est $1s^2\ 2s^2$, selon Slater : $(1s)^2\ (2s2p)^2$

$$E_{Be} = 2\ E_{1s}(Be) + 2\ E_{2s2p}(Be)$$

$E_{1s}(Be) = -13.6 \left(\frac{Z_{1s}^{*2}}{n_{1s}^{*2}} \right)$ avec : $Z_{1s}^* = Z - \sigma = 4 - (1 * 0.30) = 3.7$ et $n_{1s}^* = 1$

$E_{2s2p}(Be) = -13.6 \left(\frac{Z_{2s2p}^{*2}}{n_{2s2p}^{*2}} \right)$ avec : $Z_{2s2p}^* = Z - \sigma = 4 - (2*0.85 + 1 * 0.35) = 1.95$ et $n_{2s2p}^* = 2$

D'où : $E_{1s}(Be) = -186.184$ eV , $E_{2s2p}(Be) = -12.928$ eV → **$E_{Be} = -398.225$ eV**

3) La première énergie d'ionisation **EI_1** de Be correspond à : Be → $Be^+ + 1é$

$$\mathbf{EI_1} = E_{Be^+} - E_{Be}$$

La configuration électronique de Be^+ est $1s^2\ 2s^1$, selon Slater : $(1s)^2\ (2s2p)^1$

$$E_{Be^+} = 2\ E_{1s}(Be+) + E_{2s2p}(Be+)$$

Or : $E_{1s}(Be+) = E_{1s}(Be)$, d'où : **EI_1** $= E_{2s2p}(Be+) - 2\ E_{2s2p}(Be)$

$E_{2s2p}(Be+) = -13.6 \left(\frac{Z_{2s2p}^{*2}}{n_{2s2p}^{*2}} \right)$ avec : $Z_{2s2p}^* = Z - \sigma = 4 - (2*0.85) = 2.3$ et $n_{2s2p}^* = 2$

Par conséquent : $E_{2s2p}(Be+) = -17.986$ eV

Finalement : $EI_1 = E_{2s2p}(Be+) - 2\ E_{2s2p}(Be) = -17.986 + 2* 12.928$

$EI_1 = 7.87$ eV